

BATTERY SEPARATOR AND ALKALINE STORAGE BATTERY USING THE SAME

Patent number: JP2002203530
Publication date: 2002-07-19
Inventor: YAMAMOTO HIROYUKI; HORI SHUJI; TANAKA TOMOFUMI;
KAMISASA TOSHIO; KIDA TATSUNOBU
Applicant: DAIWA SPINNING CO LTD;; DAIWABO POYTECH KK
Classification:
- International: H01M2/16; C08J7/00; C08F8/28; D04H1/42; H01M10/24;
D01F8/10; C08L23/26
- european:
Application number: JP20000398886 20001227
Priority number(s): JP20000398886 20001227

Report a data error here

Abstract of JP2002203530

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery separator and an alkaline storage battery wherein liquid absorbing property and retaining property of alkaline electrolytic solution are superior, and elevation of internal resistance is suppressed, and wherein charge-discharge cycle life is capable of being improved. **SOLUTION:** The battery separator is constituted of a nonwoven fabric containing denaturated ethylene-vinyl alcohol series copolymer fiber in which the denaturated ethylene-vinyl alcohol series copolymer is exposed at least on the fiber surface wherein polymer, fiber or nonwoven fabric of the ethylene- vinyl alcohol series copolymer is acetalization treated by a compound containing sulfonic group. Further, this battery separator is assembled to make the alkaline storage battery.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-203530

(P2002-203530A)

(43)公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコト*(参考)
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P 4 F 0 7 3
C 0 8 F 8/28		C 0 8 F 8/28	4 J 1 0 0
C 0 8 J 7/00	C E S	C 0 8 J 7/00	C E S 4 L 0 4 1
	3 0 6		3 0 6 4 L 0 4 7
D 0 4 H 1/42		D 0 4 H 1/42	M 5 H 0 2 1
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-398886(P2000-398886)

(22)出願日 平成12年12月27日(2000.12.27)

(71)出願人 000002923

大和紡績株式会社

大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

(71)出願人 300049578

ダイワボウポリテック株式会社

大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

(72)発明者 山本 博之

兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワボウポリテック株式会社播磨研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池セパレータ及びこれを用いたアルカリ蓄電池

(57)【要約】

【課題】 アルカリ電解液の吸液性、保持性に優れ、内部抵抗の上昇を抑制し、充放電サイクル寿命の向上させることが可能な電池セパレータ及びアルカリ蓄電池を提供するを目的とする。

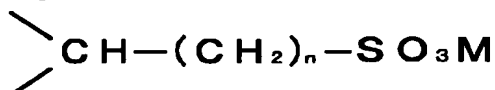
【解決手段】 エチレンービニルアルコール系共重合体のポリマー、繊維、あるいは不織布を、スルホン基を含有する化合物でアセタール処理した変性エチレンービニルアルコール系共重合体を少なくとも繊維表面に露出した変性エチレンービニルアルコール系共重合体繊維を含有する不織布で電池セパレータを構成する。また、この電池セパレータを組み込んでアルカリ蓄電池とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンモノマーからなる繰返し単位とビニルアルコール系モノマーからなる繰返し単位を基本骨格とし、ビニルアルコール中のアルコール性水酸基がアルコール性水酸基の酸素原子を介して、下記式

(化1) で表される基の少なくとも1種によって変性されている変性エチレンービニルアルコール系共重合体からなり、前記変性エチレンービニルアルコール系共重合体が少なくとも繊維表面に露出している変性エチレンービニルアルコール系共重合体繊維を含有する不織布で構成されていることを特徴とする電池セパレータ。

【化1】



[式中、nは1～10の整数、Mは水素、または $-\text{SO}_3^-$ と塩を形成しうる陽イオンを示す。]

【請求項2】 変性エチレンービニルアルコール系共重合体における硫黄原子数と炭素原子数との比(S/C)が1/50～1/2000である請求項1記載の電池セパレータ。

【請求項3】 変性エチレンービニルアルコール系共重合体繊維が変性エチレンービニルアルコール系共重合体を1成分とし、オレフィン系重合体を他成分とした分割型複合繊維である請求項1または2に記載の電池セパレータ。

【請求項4】 不織布が変性エチレンービニルアルコール系共重合体の湿熱ゲル化物により接着されている請求項1～3のいずれかに記載の電池セパレータ。

【請求項5】 不織布が変性エチレンービニルアルコール系共重合体繊維を100質量部としたとき、変性エチレンービニルアルコール系共重合体繊維以外のポリオレフィン系繊維を10～900質量部含有する請求項1～4のいずれかに記載の電池セパレータ。

【請求項6】 ポリオレフィン系繊維が鞘成分を低融点オレフィン系重合体とし、芯成分を高融点オレフィン系重合体とした熱接着性複合繊維を含有する請求項5記載の電池セパレータ。

【請求項7】 不織布が親水化処理されている請求項1～5のいずれかに記載の電池セパレータ。

【請求項8】 親水化処理がコロナ放電処理、プラズマ処理、電子線処理、フッ素処理、グラフト処理、及び界面活性剤処理から選ばれた少なくとも1処理である請求項7記載の電池セパレータ。

【請求項9】 正極と負極がセパレータを介して構成されるアルカリ蓄電池であって、前記セパレータが請求項1～8のいずれかに記載の電池セパレータであることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池などで用いられる水酸化カリウム水溶液等のアルカリ電解液の吸液性、保持性に優れ、内部抵抗の上昇を抑制し、充放電サイクル寿命の向上させることが可能な電池セパレータ及びこれを用いたアルカリ蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電池セパレータ、特にアルカリ蓄電池用のセパレータに要求される特性としては、耐アルカリ性、電解液の吸液性、保持性等が挙げられる。耐アルカリ性が不満足であると、水酸化カリウム水溶液などの電解液によりセパレータが電池性能に悪影響を及ぼしたり、セパレータの劣化による電池の両極間の内部短絡を起こすなどの弊害を生じるからである。また、電解液吸液性・保持性が不足すると電池反応が阻害されて、アルカリ電池の特徴である大電流を取り出せなくなるという問題を生じるからである。そのため従来から、エチレンービニルアルコール共重合体を含有する繊維、あるいはエチレンービニルアルコール共重合体を1成分とする分割性複合繊維を用いた不織布は、優れた電解液吸液性、保持性、及び耐アルカリ性を有するので、電池セパレータ、特にアルカリ蓄電池用のセパレータとして用いられてきた。しかし、エチレンービニルアルコール共重合体を含有する繊維で構成された不織布を用いた電池セパレータは、電解液吸液性及び保持性は優れているものの、内部抵抗が高く、サイクル寿命が短いという欠点があり、その性能が強く要求される用途の電池には不十分であった。上記問題点を改良するため、特開平1-248461号公報には、ビニルアルコールとオレフィンとの共重合体で表面が被覆されているポリオレフィン繊維からなる不織布等の多孔体を硫酸処理して、表面のビニルアルコールとオレフィンとの共重合体をスルホン化し、これを電池セパレータに用いることが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平1-248461号公報の電池セパレータは、不織布化した後に硫酸処理を施してスルホン基を導入するため、スルホン基が繊維の表面だけに存在することとなり、スルホン化後の熱処理などにより、分子内反転を生ずるためかスルホン基が繊維表面から消失してしまうため、自己放電性を改良するに至っていない。さらに、不織布を硫酸処理を施してスルホン化すると、繊維自体が硫酸により劣化し、不織布強度が低下するだけでなく、残留硫酸イオンやスルホン化時に生じた副生成物が存在するため、電池性能を低下させる恐れがあった。本発明は、上記問題点、すなわち熱処理等によりスルホン基が繊維表面から消失する恐れがなく、またスルホン化の過程で見られるような不織布強度低下や残留物・副生成物の存在がなく、アルカリ電解液の吸液性、保持性に優れ、内部抵抗の上昇を抑制し、充放電サイクル寿命の向上させる

ことが可能な電池セパレータ及びアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の電池セパレータは、エチレンモノマーからなる繰り返し単位とビニルアルコール系モノマーからなる繰り返し単位を基本骨格とし、ビニルアルコール中のアルコール性水酸基がアルコール性水酸基の酸素原子を介して、下記式（化2）で表される基の少なくとも1種によって変性されている変性エチレンービニルアルコール系共重合体からなり、前記変性エチレンービニルアルコール系共重合体が少なくとも繊維表面に露出している変性エチレンービニルアルコール系共重合体繊維を含有する不織布で構成されていることを特徴とする。

【化2】



〔式中、nは1～10の整数、Mは水素、または $-\text{SO}_3^-$ と塩を形成しうる陽イオンを示す〕

エチレンービニルアルコール系共重合体を上記式（化2）で表される基で変性することにより、熱処理などの後工程でスルホン基が繊維表面から消失する恐れがなく、不織布製造後のスルホン化処理を必要とせず、不織布強力の低下や残留物・副生成物の存在がないため、アルカリ電解液の吸液性、保持性に優れ、アルカリ蓄電池の内部抵抗の上昇を抑制し、充放電サイクル寿命の向上する。本発明のアルカリ蓄電池は、前記セパレータを正極と負極の間に介して構成することによって得られる。以下、本発明の内容を具体的に説明する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の電池セパレータを構成する変性エチレンービニルアルコール系共重合体は、エチレンモノマーからなる繰り返し単位とビニルアルコール系モノマーからなる繰り返し単位を基本骨格とする。ここでいうビニルアルコール系モノマーとは、ビニルアルコール単独、またはビニルアルコールとその他のビニル系モノマーの繰り返し単位からなるものをいう。エチレンモノマーとビニルアルコール系モノマーとのモル比は、エチレン／ビニルアルコールが30／70～50／50の範囲であることが好ましい。より好ましい範囲は、35／65～45／55である。エチレン含有量が30mol%未満あるいはビニルアルコール含有量が70mol%を超えると、繊維製造工程における紡糸性や延伸性*

*が低下して糸切れ多くなり工程性に劣るだけでなく、後述する変性エチレンービニルアルコール系共重合体を1成分とした分割型複合繊維としたとき分割性が低下する傾向にあり、エチレン含有量が50mol%を超えるあるいはビニルアルコール含有量が50mol%未満であると、ビニルアルコール単位、すなわち水酸基の割合が少なくなつて、親水性が低下し、アルカリ電解液の吸液性、保持性が不十分となるだけでなく、上記同様分割性が低下する傾向にあるからである。また、エチレンービニルアルコール系共重合体としては、一般に、数平均分子量が8000～20000の範囲のものを使用することが好ましい。

【0006】そして、本発明に用いる前記エチレンービニルアルコール系共重合体は、ビニルアルコール中のアルコール性水酸基がアルコール性水酸基の酸素原子を介して、前記式（化2）で表される基（以下、（化2）基という）の少なくとも1種によって変性されている。エチレンービニルアルコール系共重合体は、1種類の（化2）基のみで変性されていても、2種類以上の（化2）基で変性されていてもよい。

【0007】前記（化2）基によるエチレンービニルアルコール系共重合体の変性割合は、共重合体中のビニルアルコール系モノマー単位のモル数に基づいて、0.1～30mol%の範囲とするのが好ましい。より好ましくは、1～10mol%の範囲である。（化2）基による変性割合が0.1mol%未満であると、電池としての内部抵抗が高くなり、繰り返し充電によるサイクル寿命が低下するので好ましくない。一方、変性割合が30mol%を越えると、得られる繊維の水中での膨潤が大となり、単繊維間の粘着が発生して電池セパレータとして必要な通気性等が損なわれることになり、好ましくない。

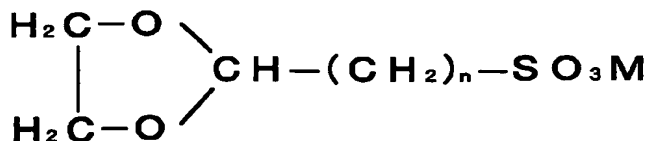
【0008】前記アルコール性水酸基の（化2）基による変性は、エチレンービニルアルコール系共重合体のポリマー段階、ポリマーから溶融紡糸によって得られた繊維、あるいは繊維から不織布を形成した後のいずれかの状態で、例えば、下記式（化3）

【化3】



〔式中、nは1～10の整数、Mは水素、または $-\text{SO}_3^-$ と塩を形成しうる陽イオンを示す。〕、および下記式（化4）

【化4】



〔式中、nは1～10の整数、Mは水素、または $-\text{SO}_3^-$ と塩を形成しうる陽イオンを示す。〕で表される化合物

から選ばれた少なくとも1種を用いてアセタール化して得ることができる。Mが水素のときは、必要に応じてアルカリ化合物で処理してスルホン酸基を塩(スルホネート基)の形態にすることにより行うことができる。

【0009】エチレンービニルアルコール系共重合体のポリマー、繊維、あるいは不織布のアセタール化処理は、通常のアセタール化処理方法を用いればよい。また、硫酸、塩酸等の強酸をアセタール化触媒として用いて実施するのがよく、反応効率の点から特に硫酸を用いて実施するのが好ましい。このようにして前記(化2)基における2つの結合手の各々がエチレンービニルアルコール系共重合体のアルコール性水酸基との間に各々O-を介してアセタール結合して、(化2)基がエチレンービニルアルコール系共重合体の主鎖にペンダント状に結合した変性エチレンービニルアルコール系共重合体が形成される。

【0010】前記(化2)基、並びに化合物(化3)および化合物(化4)において、nは1~10の整数、そしてMは水素、または $-SO_3^-$ と塩を形成しうる陽イオンである。そのうちnは5~8の整数であるのが好ましい。Mにおける $-SO_3^-$ と塩を形成しうる陽イオンとしては、種々の金属イオン、アンモニウムイオン、第4級アンモニウムイオン等を挙げることができ、Mが2個以上の陽イオンの場合は、その価数と等しい数の $-SO_3^-$ とイオン結合して塩を形成する。例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属イオン、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンが挙げられるが、なかでもアルカリ金属イオンが電池セパレータとしての親水性、耐久性に優れ、特にアルカリ蓄電池のアルカリ電解液中に含まれるアルカリ金属(ナトリウム、カリウム、リチウム)で置換するのが有利であり、アルカリ電解液中の割合を考慮すると、カリウム塩が最も好ましい。

【0011】このようにして得られた変性エチレンービニルアルコール系共重合体における硫黄原子数と炭素原子数との比(S/C)は、 $1/50 \sim 1/2000$ であることが好ましい。S/Cが $1/50$ を超えると、繊維の製造が困難となる傾向にあり、S/Cが $1/2000$ 未満であると、スルホン基数が少ないため、電池の内部抵抗が高くまたサイクル寿命は低くなる傾向にあるからである。

【0012】次に、前記変性エチレンービニルアルコール系共重合体を少なくとも繊維表面に露出する変性エチレンービニルアルコール系共重合体繊維を得るには、ポリマー段階でアセタール化した後、アセタール化ポリマーを溶融紡糸する方法、あるいはエチレンービニルアルコール系共重合体を溶融紡糸し、繊維化した後、または前記繊維を不織布化した後、アセタール化する方法がある。繊維の形態としては、いずれの場合においても、アセタール化前又は後の共重合体単独から繊維を製造して

もよいが、アセタール化前又は後の共重合体を鞘成分とし、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリエチレン、ポリブテン-1、エチレンープロピレン共重合体、ポリメチルペンテンなどのオレフィン系重合体を芯成分とする芯鞘型複合繊維、あるいは前記共重合体を1成分とし、前記オレフィン系重合体を他成分としたサイドバイサイド型複合繊維、海島型複合繊維、あるいは分割型複合繊維などの複合繊維であってもよく、繊維表面に共重合体が露出した形態であればよい。繊維断面形状においても円形、異形、中空などいずれであってもよい。このうち、芯鞘型複合繊維は、湿熱接着性繊維として使用することができ好ましく、前記共重合体を1成分とし、前記オレフィン系重合体を他成分とした分割型複合繊維は、後述する分割処理により極細繊維に発現させることができ、不織布の緻密化に寄与するだけでなく、前記共重合体が湿熱ゲル化したときでも、不織布の空隙を確保しつつ、共重合体成分における湿熱ゲル化物の表面積を増大させることができ、アルカリ電解液の吸液性、保持性が向上するので、特に好ましい。さらに、分割型複合繊維の形態によれば、鞘成分に変性エチレンービニルアルコール系共重合体を配した芯鞘型複合繊維であれば親水性のスルホン基が繊維表面から芯成分の方に向かって親水基が移動する現象を引き起こしやすく、親水性が低下するが、分割型複合繊維であれば、溶融紡糸時に前記共重合体が溶融状態から固体状態に変化するとき他成分の界面に接しているため、親水基の移動が抑制され親水基の共重合体内部への潜り込む現象が起こりにくくなるため、分割処理により前記共重合体単独繊維及びポリオレフィン系単独繊維にそれぞれ分割されて、親水性が繊維表面に露出して、親水性が有効に作用すると推定される。前記分割型複合繊維の好ましい組み合わせとしては、前記共重合体/ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、エチレンープロピレン共重合体、ポリメチルペンテンなどが挙げられる。

【0013】例えば、前記分割型複合繊維は、以下の方法で製造することができる。前記2成分は公知の溶融紡糸機で、分割型複合ノズルを用いて溶融紡糸されるが、このとき、分割型複合繊維の分割性を考慮すると、前記共重合体とオレフィン系重合体のMFR(ASTM-D-1238、230℃、21.2N)の差が30g/min以内の重合体の組み合わせとすることが好ましい。MFR(ASTM-D-1238、230℃、21.2N)の差が30g/minを超えると、繊維断面において一方の成分が他方の成分を巻き込みやすくなり、分割性が低下するからである。次いで、紡糸フィラメント(未延伸糸)は、必要に応じて延伸される。延伸は、温水、熱風、あるいは熱媒中にて延伸温度80~150℃、延伸倍率1.5~4倍程度の条件で延伸される。得られた延伸フィラメントには、繊維処理剤が付与され、必要に応じて、捲縮付与装置で捲縮を与え、所定の長さに切断さ

れて得られる。

【0014】前記共重合体繊維の繊度は、1～3dtex程度が適当である。前記分割型複合繊維にあつては、分割後における繊度を0.1～0.5dtex程度とすることが好ましい。また、繊維長は、不織布の製法や電池セパレータの所望性能に応じて調整されるが、湿式抄紙法やエアレイ法で不織布を製造する場合は、3～20mmの範囲であることが好ましく、カード法で不織布を製造する場合は、30～60mmの範囲であることが好ましく、スパンボンド法などの長繊維であつてもよい。

【0015】次に、変性エチレンービニルアルコール系共重合体繊維を含有する不織布を形成するにあつては、前記共重合体繊維単独を用いてもよいが、変性エチレンービニルアルコール系共重合体繊維を100質量部としたとき、変性エチレンービニルアルコール系共重合体繊維以外のポリオレフィン系繊維を10～900質量部の範囲で含有させてもよい。変性エチレンービニルアルコール系共重合体繊維以外のポリオレフィン系繊維としては、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリエチレン、ポリブテンー1、エチレンープロピレン共重合体、ポリメチルペンテンなどのオレフィン系重合体を成分とする単一繊維、芯鞘型複合繊維、サイドバイサイド型複合繊維、海島型複合繊維、あるいは分割型複合繊維を1または2以上使用することができる。このうち、ポリオレフィン系繊維が鞘成分を低融点オレフィン系重合体とし、芯成分を高融点オレフィン系重合体とした熱接着性複合繊維であると、不織布強度が向上し、ショート率を低減させることができ好ましい。具体的には、鞘成分／芯成分がポリエチレン／ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体／ポリプロピレン、ポリブテンー1／ポリプロピレンなどの組み合わせを有する芯鞘型熱接着性複合繊維が挙げられる。前記熱接着性複合繊維の好ましい含有量は、前記共重合体繊維を100質量部としたとき、10～100質量部の範囲である。また、ポリオレフィン系繊維が繊度0.3～3dtex、繊維強度3cN/dtex以上のポリオレフィン系繊維、より好ましくは繊度0.7～2.5dtex、繊維強度5cN/dtex以上の高強度ポリオレフィン系繊維であると、不織布強度が向上し、ショート率を低減させることができ、また、通気度が大きくなり、内部抵抗の上昇を抑制することができ、サイクル寿命を向上させることができ好ましい。

【0016】前記共重合体繊維を用いた不織布の製法としては、特に限定されるものではなく、湿式抄紙法、エアレイ法、カード法、メルトブロー法、スパンボンド法などの繊維ウェブ形成法が用いられる。なかでも、湿式抄紙法が繊維ウェブの均一性において優れ、好ましい。繊維ウェブ形成後、熱接着処理、水流絡合処理、ニードルパンチ処理などの処理を単独、または2以上用いて繊維ウェブを結合し不織布となす。次いで、不織布は、必要に応じてアセタール化した後、親水化処理を施すこ

が好ましい。この場合、親水化処理がスルホン化処理であると、エチレンービニルアルコール系共重合体が硫酸に冒されて、繊維自体、ひいては不織布強度の低下が著しいだけでなく、副生成物が残存することから、スルホン化処理以外の方法を探ることが特に好ましい。親水化処理としては、親水化処理としては、放電処理、フッ素ガス処理、グラフト重合、界面活性剤処理などがあり、放電処理としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー放電処理、電子線処理などがある。このうち、親水化処理は、コロナ放電処理、プラズマ処理、電子線処理、フッ素処理、グラフト処理、及び界面活性剤処理から選ばれた少なくとも1処理であることが好ましい。

【0017】以下、本発明の電池セパレータの製造方法における具体的な一例を示す。本発明のセパレータの基材となる不織布の製造方法としては、湿式抄紙法が好ましく、湿式抄紙は通常の方法で行えばよい。まず、変性エチレンービニルアルコール系共重合体を1成分とし、前記オレフィン系重合体を多成分とした分割型複合繊維単独、または前記分割型複合繊維と、鞘成分を低融点オレフィン系重合体とし、芯成分を高融点オレフィン系重合体とした熱接着性複合繊維と、必要に応じて高強度ポリオレフィン系繊維とを所望の範囲で混合して、0.01～0.6mass%の濃度になるように水に分散させ、スラリーを調製する。そして、前記分割型複合繊維は、弱い衝撃力においても分割性に優れるため、スラリー調整時の離解、叩解処理、特にバルパー処理により容易に分割させることができる。スラリーは、短網式、円網式、長網式、あるいはいずれかを組み合わせた抄紙機を用いて抄紙される。次いで、含水状態の湿式抄紙ウェブをシリンドラードライヤーなどの熱処理機を用いて、乾燥と同時に、変性エチレンービニルアルコール系共重合体による湿熱ゲル化及び／または熱接着性複合繊維の低融点成分による軟化、熔融させて構成繊維同士を接着させる。前記熱接着処理は、抄紙工程における乾燥処理の際に乾燥と同時に行ってもよく、また一旦、湿式不織布としたのち加熱処理して行ってもよい。例えば、ポリエチレン／ポリプロピレンの熱接着性複合繊維であれば、熱処理温度は120～140℃の範囲で設定するとよい。

【0018】また、別の方法としては、前記湿式抄紙後、変性エチレンービニルアルコール系共重合体による湿熱ゲル化及び／または熱接着性複合繊維の低融点成分による軟化、熔融させて繊維間を軽く接着させ、形態を安定化させた後、水流交絡処理を施し、分割型複合繊維を分割させて極細繊維を形成させるとともに繊維間を交絡させてもよい。水流交絡処理は、孔径0.05～0.5mmのオリフィスが0.5～1.5mmの間隔で設けられたノズルから、水圧3～20MPaの柱状水流を不織布の表裏にそれぞれ1回以上噴射するとよい。得られた交絡不織布は、乾燥と同時に変性エチレンービニルアルコール

ル系共重合体による湿熱ゲル化及び／または熱接着性複合繊維の低融点成分による軟化、熔融させて構成繊維同士を接着させるとよい。

【0019】このようにして得られた不織布は、親水化処理が施される。例えば、コロナ放電処理であれば、不織布の両面にそれぞれ1～20回処理するとよく、処理した総放電量が0.05～10kW・分/m²の範囲で処理するとよい。フッ素ガス処理であれば、窒素ガス等の不活性ガスで希釈したフッ素ガスと、酸素ガスとの混合ガスにより処理するとよい。グラフト重合処理であれば、ビニルモノマーと重合開始剤を含む溶液中に不織布を浸漬して加熱する方法、不織布にビニルモノマーを塗布した後に放射線を照射する方法等を用いるとよく、さらに、ビニルモノマー溶液と不織布とを接触させる前に、紫外線照射、コロナ放電、プラズマ放電などにより、不織布表面を改質処理すれば、効率的にグラフト重合で好ましい。界面活性剤処理であれば、親水性能を有するアニオン系界面活性剤またはノニオン系界面活性剤の溶液中に不織布を浸漬したり、この溶液を不織布に塗布して付着させることができる。しかるのち、熱カレンダー処理して、所定の厚みに調整されて、本発明の電池セパレータが得られる。

【0020】かくして得られた本発明の電池セパレータは、目付が20～80g/m²の範囲であることが好ましい。より好ましくは、30～60g/m²の範囲である。目付が20g/m²の範囲未満であると、均一なウェブの形成が困難であり、80g/m²の範囲を超えると、繊維密度が高く、通気度が小さくなるため、内部抵抗が上昇してサイクル寿命が短くなる傾向にある。

【0021】また、本発明の電池セパレータは、厚さが50～250μmの範囲であることが好ましい。より好ましくは、80～180μmの範囲である。厚さは、熱カレンダー処理により調整されるが、厚さを50μm未満とする場合、目付の大きいものから得ようとする、繊維密度が高く、通気度が小さくなるため、内部抵抗が上昇してサイクル寿命が短くなる傾向にあり、目付の小さいものから得ようとする、均一なウェブの形成が困難となるからであり、厚さが300μmを超えると、電池への組み込みが困難となるからである。

【0022】

【実施例】以下、本発明の内容を実施例を挙げて説明する。なお、各種性能は以下の方法により測定した。

【0023】[厚さ] 175kPa荷重(JIS-B-7502に準じたマイクロメーターによる測定)により、3枚の試料のそれぞれ異なる10箇所厚さを測定し、計30箇所の平均値を求めた。

【0024】[引張強度] 電池組立の際、電池セパレータを長手方向(縦方向)に引っ張りながら電極板に巻き付けるので、不織布の強度の評価としては、縦方向の引張強度を用いた。すなわち、JIS-L-1096に準

じ、不織布の縦方向に対して、幅5cm、長さ15cmの試料片をつかみ間隔10cmで把持し、定速伸長型引張試験機を用いて引張速度30cm/分で伸長し、切断時の荷重値を引張強度とした。

【0025】[硫黄原子数と炭素原子数との比(S/C)] 試料より5cm×5cmの試験片を採取し、13%KOH水溶液に30分間浸漬した。その後、水道水で30分間洗浄し、さらに純水で30分間洗浄した試料を60℃にて1時間乾燥させて試料を調整した。そして、蛍光X線測定装置を用いて、不織布中の硫黄元素の強度比から算出した。

【0026】[円筒形密閉ニッケル水素電池の製造] 負極は、水素吸蔵合金、カルボニルニッケル、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に水を加え混練りしスラリーを調整した。このスラリーをニッケルメッキしたパンチングメタルに浸漬塗布した後80℃で乾燥し、加圧成型して水素吸蔵合金負極を作成した。正極は、公知の焼結式ニッケル極を使用した。上記の負極、正極の間に各セパレータを挟み電槽缶に挿入し、電解液を注液することで、円筒形密閉ニッケル水素電池を作製した。

【0027】[内部抵抗] 3225ミリオーム計(日電電気(株)製)を使用し、周波数1kHzのインピーダンス抵抗で円筒形密閉ニッケル水素電池の抵抗値を測定した。

【0028】[サイクル寿命] 前記作製した円筒形密閉ニッケル水素電池を、充電0.1C率で12時間、休止0.5時間、放電0.1C率で終止電圧1.0Vとし、10サイクル充放電を繰り返して、電池初期活性を行った。初期活性を行った。次いで、円筒形密閉ニッケル水素電池を、充電1.0C率で、1.1時間、休止時間1時間、放電1.0C率(終止電圧1.0V)で理論容量に対する利用率が80%以下になったときのサイクル数を求めた。充放電は25℃で行った。

【0029】[実施例1] エチレンモノマーとビニルアルコール系モノマーとのモル比がエチレン/ビニルアルコール=40/60のエチレン-ビニルアルコール共重合体をA成分とし、結晶性ポリプロピレンをB成分として、紡糸温度をA成分240℃、B成分230℃、引取速度1000m/分で熔融紡糸し、未延伸糸繊度13.3dtexの16分割型複合繊維を得た。この未延伸糸を延伸温度75℃の温度で4倍に延伸し、延伸フィラメントを得た。延伸フィラメントを前記式(化3)に示すnが7、Mがナトリウムの化合物(化3)を含有する処理浴中にて90℃の温度でアセタール変性処理を行った。

(処理浴組成)

1. 化合物(化3) 5g/リットル
2. 硫酸 0.4規定

処理後の延伸フィラメントを洗浄、脱水後、繊維仕上剤を付与し、切断して、延伸糸繊度3.3dtex、繊維長6

mmの変性エチレンービニルアルコール系分割型複合繊維を得た。

【0030】さらに、ポリオレフィン系熱接着性複合繊維として、芯成分を結晶性ポリプロピレンとし、鞘成分を高密度ポリエチレンとした繊維2.2dtex、繊維長6mm、鞘成分の融点132℃の複合繊維（大和紡績（株）製、NBF（H））を準備し、高強度ポリオレフィン系繊維として、繊維1.1dtex、繊維長10mm、繊維強度8cN/dtexのポリプロピレン繊維（大和紡績（株）製、PZ）を準備し、分割型複合繊維50mass%、熱接着性複合繊維30mass%、高強度ポリオレフィン系繊維20mass%の混合率とした。

【0031】そして、前記3繊維を混合して、0.5mass%の濃度になるようにスラリーを調製した後、湿式抄紙し、シリンドラードライヤーを用いて135℃で乾燥と同時に変性共重合体の湿熱ゲル化及び熱接着性複合繊維の鞘成分を熔融させて構成繊維同士を接着させ、目付50g/m²の湿式不織布を得た。しかるのち、湿式不織布の表裏面に、孔径0.1mmのオリフィスが0.6mmの間隔で設けられたノズルから水圧13MPaの柱状水流をそれぞれ3回ずつ噴射して、分割型複合繊維を分割させて繊維約0.2dtexの極細繊維を形成させるとともに繊維間を交絡させ、次いでシリンドラードライヤーを用い135℃で乾燥すると同時に変性共重合体の湿熱ゲル化及び熱接着性複合繊維の鞘成分を熔融させて構成繊維同士を接*

*着させた。

【0032】得られた不織布の両面にそれぞれ4回ずつ、放電量1.0kW・分/m²でコロナ放電処理を施し（総放電量8kW・分/m²）、熱カレンダー処理して厚さを調整して、目付50g/m²、厚さ121μmの電池セパレータを得た。

【0033】〔実施例2〕コロナ放電処理を施さなかった以外は、実施例1と同様の方法で、目付53g/m²、厚さ124μmの電池セパレータを得た。

10 【0034】〔比較例1〕実施例1のエチレンービニルアルコール共重合体/ポリプロピレンからなる分割型複合繊維をアセタール化しなかった以外は、実施例1と同様の方法で、目付51g/m²、厚さ122μmの電池セパレータを得た。

20 【0035】〔比較例2〕比較例1の不織布をコロナ放電処理の前に、三酸化イオウガス中で60秒間反応させた後に、中和・洗浄・乾燥工程を経てスルホン化処理を施した以外は、実施例1と同様の方法で、目付51g/m²、厚さ120μmの電池セパレータを得た。実施例1〜2及び比較例1〜2の電池セパレータを密閉型円筒形ニッケル水素電池に組み込み、アルカリ蓄電池を得た。それらの測定結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
S/C	1/500	1/500	0	1/521
引張強力 (N/5cm)	145	150	121	105
内部抵抗 (mΩ)	26.1	26.3	28.1	26.7
サイクル寿命 (回)	512	501	313	387

【0037】実施例1、2において、変性エチレンービニルアルコール系共重合体を1成分とする分割型複合繊維を用いているので、内部抵抗が低く、サイクル寿命に優れる電池が得られた。実施例1は、コロナ放電処理を併用しているため、サイクル寿命において特に優れていた。一方、比較例1は、通常のエチレンービニルアルコール共重合体を用いているため、内部抵抗が高く、サイクル寿命が不十分であった。比較例2は、エチレンービニルアルコール共重合体をスルホン化処理を施すことにより、内部抵抗を低下させることができたが、エチレンービニルアルコール共重合体が硫酸に冒されてしまい、引張強力が低下した。

【0038】

【発明の効果】本発明の電池セパレータは、スルホン基を有する化合物によりアセタール化した変性エチレンー

ビニルアルコール系共重合体を含有する繊維を用いることにより、熱処理などの後工程でスルホン基が繊維表面から消失する恐れがなく、不織布製造後のスルホン化処理を必要とせず、不織布強力の低下や残留物・副生成物の存在がないため、アルカリ電解液の吸液性、保持性に優れ、アルカリ蓄電池の内部抵抗の上昇を抑制し、充放電サイクル寿命の向上する。また、スルホン化処理を特には必要としないので、コスト面においても有利である。変性エチレンービニルアルコール系共重合体繊維が変性エチレンービニルアルコール系共重合体を1成分とする分割型複合繊維であると、分割処理により極細繊維に発現させることができ、不織布の緻密化に寄与するだけでなく、変性共重合体が湿熱ゲル化したときでも、不織布の空隙を確保しつつ、湿熱ゲル化物により表面積を増大させることができ、アルカリ電解液の吸液性、保持

性を向上させることができる。

【0039】そして、本発明の電池セパレータは、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-水素電池等のアルカリ蓄電池用に好適であり、本発明*

*の電池セパレータを組み込んだアルカリ蓄電池は、自己放電が少なく、内部抵抗が低く、充放電におけるサイクル寿命が長いので、長期間安定した電池性能を与えることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
H01M 10/24		H01M 10/24	5H028
// D01F 8/10		D01F 8/10	C
C08L 23:26		C08L 23:26	
(72)発明者 堀 修二		F ターム (参考)	4F073 AA01 BA07 BA17 BB04 CA01
兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ			CA42
ボウポリテック株式会社播磨研究所内			4J100 AA02P AD02Q BA56H CA04
(72)発明者 田中 智文			HA56 HC71 JA43
兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ			4L041 AA07 AA19 AA20 BA04 BA05
ボウポリテック株式会社播磨研究所内			BA11 BA49 BD11 BD20 CA38
(72)発明者 上笹 利夫			CA44 DD01 DD06 DD14 EE14
兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ			EE20
ボウポリテック株式会社播磨研究所内			4L047 AA14 AA18 AA27 AA28 BA09
(72)発明者 木田 達宣			BA21 BB01 BB08 CB07 CB10
兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ			CC12 DA00 EA02
ボウポリテック株式会社播磨研究所内			5H021 BB09 BB11 BB15 CC02 CC04
			CC05 EE04 EE05 EE15 EE18
			EE34 HH01 HH06 HH07
			5H028 AA05 CC12 EE06 HH01 HH08